

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-182011

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

G02B 3/00
G02B 1/10
// B23B 5/36

(21)Application number : 2000-378193

(71)Applicant : ASAHI OPTICAL CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.2000

(72)Inventor : CHIBA TORU

(54) METHOD FOR MANUFACTURING LENS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a lens by which the surface roughness produced on the machined face can be improved.

SOLUTION: In the method for manufacturing a lens, the surface of a lens base body is machined with a ultra-precision lathe and a transparent thin film is formed on the obtained machined surface to improve the maximum height P-V to $\leq 0.04 \mu\text{m}$. The thin film consists of an organic silicon compound expressed by general formula (I): R1aSi(OR2)4-a or its hydrolyzed composition and metal oxide fine particles. In formula (I), each of R1 and R2 is independently an alkyl group, aryl group, epoxy group, methacryloxy group, glycidoxy group or amino group and a is an integer 0 to 2.



(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-182011
(P2002-182011A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

G 0 2 B 3/00
1/10
// B 2 3 B 5/36

F I

データベース(参考)

G 0 2 B 3/00
B 2 3 B 5/36
G 0 2 B 1/10

Z 2 K 0 0 9
3 C 0 4 5
Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-378193(P2000-378193)

(22)出願日 平成12年12月12日(2000.12.12)

(71)出願人 000000527

旭光学工業株式会社
東京都板橋区前野町2丁目36番9号

(72)発明者 千葉 亨

東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光
学工業株式会社内

(74)代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

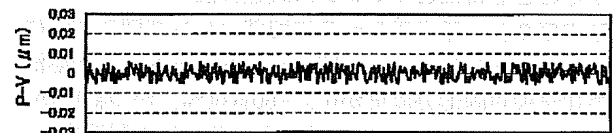
Fターム(参考) 2K009 AA15 CC03 CC09 CC42 DD02
3C045 CA18

(54)【発明の名称】 レンズ製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 切削加工面に生じる表面粗度の改善が可能な
レンズ製造方法を提供する。

【解決手段】 レンズ基材表面を超精密旋盤で切削加工
し、得られた切削加工面に透明な薄膜を形成させ、最大
高さP-Vを $0.04\mu\text{m}$ 以下に改善する方法であって、前記薄
膜が下記一般式(I): $R^1aSi(OR^2)_4-a\cdot(I)$
(R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にアルキル基、アリル
基、エポキシ基メタクリロキシ基、グリシドキシ基、又
はアミノ基を表す。また、 a は0~2の整数である。)に
より表される有機ケイ素化合物又はその加水分解組成
物と金属酸化物微粒子とからなるレンズ製造方法。



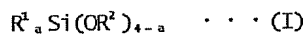
【特許請求の範囲】

【請求項1】 レンズ基材表面を超精密旋盤で切削加工し、得られた切削加工面に透明な薄膜を形成させ、最大高さP-Vを $0.04\mu\text{m}$ 以下に改善することを特徴とするレンズ製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載のレンズ製造方法において、前記薄膜の膜厚を $0.1\sim 10\mu\text{m}$ にすることを特徴とするレンズ製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のレンズ製造方法において、前記薄膜とレンズ基材との屈折率差が 0.05 以下であることを特徴とするレンズ製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のレンズ製造方法において、前記薄膜が下記一般式(I)：



(R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にアルキル基、アリル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、グリシドキシ基、又はアミノ基を表す。また、 a は $0\sim 2$ の整数である。)により表される有機ケイ素化合物又はその加水分解組成物と金属酸化物微粒子とからなることを特徴とするレンズ製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のレンズ製造方法において、前記薄膜をスピコート法により形成したことを特徴とするレンズ製造方法。

【請求項6】 請求項5に記載のレンズ製造方法において、最大高さP-Vを $0.02\mu\text{m}$ 以下に改善することを特徴とするレンズ製造方法。

【請求項7】 請求項5又は6に記載のレンズ製造方法において、スピコート時のスピン回転条件が、回転速度を $0.5\sim 20$ 秒間で $500\sim 3000\text{rpm}$ に上げて $1\sim 30$ 秒間保持することを特徴とするレンズ製造方法

【請求項8】 請求項5～7に記載のレンズ製造方法において、前記スピコート時のハードコート組成物溶液の酸化物換算固形分濃度が $0.1\sim 60$ 重量%、かつ粘度が $0.1\sim 500\text{Pa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とするレンズ製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、切削加工面に生じる表面粗度の改善が可能なレンズ製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】複雑な形状を持つ光学ガラスレンズを作製するには、仕上げに伴う長時間の加工が必要であり、このことが生産性の低さと高コストの要因となっている。一方、プラスチック材料を用いると、成形が容易であり、生産性が良く、コスト的にも優れている。特に、球面収差を始めとする多くの収差を除去できる能力を有する非球面レンズはプラスチック材料のもつ成形性の良さを利用するのが望ましい。

【0003】従来非球面レンズの製造は、一般的にガラ

スモールドレンズ、複合化非球面レンズ、プラスチック射出成形レンズに見られるような金型形状を転写するレプリカ法が多く用いられている。しかし、レプリカ法では熱的变化や硬化収縮による形状変化を考慮した金型の製造が困難であり、また少量多品種への対応の難しさが問題となっている。

【0004】そのため、近年の切削加工機器の進歩に伴い、レンズ基材表面を旋盤加工等により直接機械加工し、非球面レンズを始めとする複雑な光学面形状を得る方法が実用化されつつある。特に旋盤加工では、超精密旋盤の登場により加工面粗度の向上、さらに加工時間の短縮が実現しつつあり、精度上及びコスト上の両面から研削レンズの実用化が進んでいる。

【0005】しかしながら、切削加工面は改良されたものの、必ずしも高品位な光学用途のレンズ、例えば一眼レフ交換レンズ用等に対してはまだ十分な表面精度は得られず、刃物の繰返しパターン引き目は、しばしば特定条件下でのレンズ表面の欠陥における散乱、反射等が発生させ、依然として使用上の問題となっている。この問題は加工機の性能向上により将来に向け改善されていくものと思われるが、加工原理上完全に避けられるものではない。

【0006】従って、本発明の目的は、切削加工面に生じる表面粗度の改善が可能なレンズ製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、超精密旋盤で切削加工したレンズ基材の表面に薄膜を形成させて、切削加工による引き目の溝を埋めることにより、上記問題を解決できることを見出し、本発明に想到した。

【0008】すなわち、本発明のレンズは、レンズ基材を超精密旋盤で切削加工し、得られた加工面に透明な薄膜を形成させ、最大高さP-Vを $0.04\mu\text{m}$ 以下に改善することを特徴とする。

【0009】表面粗度の改善効果及び薄膜の耐久性等の点からは、薄膜の膜厚は $0.1\sim 10\mu\text{m}$ にすることが好ましく、また薄膜とレンズ基材との屈折率差が 0.05 以下であることが好ましく、薄膜は有機ケイ素化合物又はその加水分解組成物と金属酸化物微粒子とからなることが好ましい。

【0010】また、薄膜はスピコート法により形成することが好ましい。また、膜厚分布を均一化するため、スピコート時に、回転速度を $0.5\sim 20$ 秒間で $500\sim 3000\text{rpm}$ に上げて $1\sim 30$ 秒間保持することが好ましく、ハードコート組成物溶液の酸化物換算固形分濃度を $0.1\sim 60$ 重量%、かつ粘度を $0.1\sim 500\text{Pa}\cdot\text{s}$ にすることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のレンズ製造方法は、レン

ズ基材の切削加工工程及び薄膜形成工程からなる。以下それぞれの工程について、詳細に説明する。

【0012】[1] 切削加工工程

まず、レンズ基材を超精密旋盤を用いて切削加工する。レンズ基材の材料は特に限定されず、ガラス又はプラスチックのいずれからなるものでもよいが、加工性及びコスト面からプラスチック基材が好ましい。プラスチック基材としては、ポリメチルメタクリレートを始めとするメタクリレート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリレート系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。

【0013】切削工具は、上記レンズ基材を切削するのに十分な硬度及び強度を有しているものを用いる。切削加工によりレンズ基材の最大高さP-Vを $0.2\mu\text{m}$ 以下、特に $0.1\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。最大高さP-Vが $0.2\mu\text{m}$ を超えると、薄膜を形成しても、切削加工による引き目の溝を均一に埋めることが困難となるため好ましくない。尚、本願明細書において、「最大高さP-V」における「P-V」はpeak to valleyを表し、JIS B0601、JIS B0605等に基づいて測定された表面粗度を意味し、「最大高さP-V」は上記方法により測定された測定長さ10mmの表面粗度データにおける最大高さを表す。

【0014】[2] 薄膜形成工程

薄膜は、(A) 溶液を用いる方法、又は(B)真空中で蒸着させる方法により形成する。レンズ基材と薄膜の屈折率差が小さい程好ましいため、薄膜用材料は薄膜を形成した時にレンズ基材との屈折率の差が0.05以下になるように選ぶのが好ましく、より好ましくは0.01以下である。また薄膜の膜厚は $0.1\sim 10\mu\text{m}$ (平均厚さ) が好ましく、より好ましくは $0.1\sim 5\mu\text{m}$ である。膜厚が $0.1\mu\text{m}$ より薄いと表面粗度改善の効果が少なく、 $10\mu\text{m}$ より厚いとクラックが発生し易くなる。尚、本願明細書において、「平均厚さ」は、分光光度計で測定した値を用いて計算した値である。

【0015】(A) 溶液を用いる方法

(1) ハードコート組成物

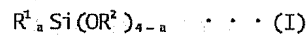
本発明の薄膜は、(a)有機ケイ素化合物及び/又はその加水分解物(a-1)又は紫外線硬化樹脂(a-2)、(b)金属酸化物微粒子を含むハードコート組成物溶液をレンズ表面に塗布した後、乾燥又は加熱、紫外線照射等により硬化させて得られる樹脂硬化層で形成されることが好ましい。

【0016】作業性及び材料コストの点から紫外線硬化樹脂より有機ケイ素化合物が好ましい。また、その選定にあたっては、薄膜形成時の目標屈折率、硬度等の薄膜物性を考慮し、更に金属酸化物微粒子との相性等も考慮することが好ましい。

【0017】また、硬化促進及び低温硬化を目的として、ハードコート組成物に(c)硬化剤を添加してもよい。

【0018】(a-1) 有機ケイ素化合物

有機ケイ素化合物は一般式(I)：



(R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にアルキル基、アリル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、グリシドキシ基又はアミノ基を表す。また、 n は0～2の整数である。)により表されるものが好ましい。 R^1 は炭素数1～7の置換基、 R^2 は炭素数1～6の置換基であることが好ましい。

【0019】上記有機ケイ素化合物として、下記(i)～(h)に示すような化合物が挙げられる。

(i) テトラアルコキシシラン

テトラアルコキシシランとしては、メチルシリケート、エチルシリケート、 n -プロピルシリケート、 iso -プロピルシリケート、 n -ブチルシリケート、 sec -ブチルシリケート、 ter -ブチルシリケート等が好ましい。上記有機ケイ素化合物は、単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

【0020】(ii) トリアルコキシシラン及びトリフェノキシシラン

トリアルコキシシラン及びトリフェノキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、 β

-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリフェノキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロビルトリメトキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロビルトリエトキシシランが好ましい。上記有機ケイ素化合物は、単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

【0021】(h) ジアルコキシシラン及びジフェノキシシラン

ジアルコキシシラン及びジフェノキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルトリアセトキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロビルジメトキシシラン、 γ -アミノプロビルジエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロビルジメトキシシラン、 α -グリシドキシメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシプロビルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロビルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロビルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロビルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルジフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシブチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルジエトキシシラン、 α -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルジメトキシシラン、 α -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルジブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルジフェノキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロビルジメトキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロビルジエトキシシラン等が好ましい。上記有機ケイ素化合物は、単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

【0022】また、有機ケイ素化合物は、硬化温度を下

げ、硬化をより進行させるために加水分解させてから使用することが好ましい。加水分解は、純水又は塩酸、酢酸、硫酸等の酸性水溶液を有機ケイ素化合物に添加、攪拌することにより行うのが好ましい。加水分解に際しては、アルコキシ基と等モル以上3倍モル以下の純水又は酸性水溶液を添加することが好ましい。加水分解は、無溶媒で行なってもよいし、加水分解をさらに均一に行う目的で溶媒を使用してもよい。溶媒を用いる場合には、有機ケイ素化合物を溶媒と混合した後に加水分解を行うのが好ましい。また、目的に応じて加水分解後のアルコール等を加熱及び/又は減圧下に適量除去して使用してもよく、除去後に別の溶媒を添加して用いることも可能である。これらの溶媒としては、アルコール、エーテル、ケトン、エステル、芳香族炭化水素等が挙げられる。またこれらの溶媒は必要に応じて二種以上の混合溶媒として用いてもよい。また、必要に応じて、加水分解反応を促進し予備縮合等の反応を進めるために加水分解を室温以上の加熱下で行ってもよく、逆に予備縮合を抑制するために室温以下の冷却で行ってもよい。

【0023】(a-2) 紫外線硬化樹脂

紫外線硬化樹脂としては感光性シリコーンが好ましい。例えば、東芝シリコーン(株)製「UVHC110X」、「UVHC8558」等を挙げることができる。

【0024】(b) 金属酸化物微粒子

有機ケイ素化合物又は感光性シリコーンよりなる薄膜の表面硬度を一層向上させ、また帯電防止性の向上、硬化層の屈折率向上、耐候性向上等の目的で、ハードコート組成物溶液に対して各種金属酸化物微粒子を添加することが好ましい。金属酸化物微粒子としては、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 BeO 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 等の金属酸化物のコロイド微粒子が好ましい。より好ましくはメタノール分散コロイダルシリカ、エタノール分散コロイダルシリカ、イソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ、ブタノール分散コロイダルシリカ、その他アルコール分散チタニアゾル、アルコール分散アンチモンゾル等の中から一種または二種以上選ばれる。特に、表面硬度向上のためには、コロイダルシリカが好ましい。コロイダルシリカは粒径1~100nmのシリカ微粒子、より好ましくは粒径1~50nmのシリカ微粒子をアルコール等に分散させたものが好ましい。選定にあたっては、目標とする屈折率、硬度等の薄膜物性、有機ケイ素化合物との相性等を考慮する。

【0025】金属酸化物微粒子は、有機ケイ素化合物又はその加水分解物の酸化物換算固形分100重量部に対し、固形分で1~500重量部添加することが好ましく、100~400重量部添加することがより好ましい。

【0026】(c) 硬化剤

ハードコート組成物溶液の硬化にあたっては、レンズ基材にハードコート組成物溶液を塗布した後、乾燥及び/又は加熱、紫外線照射等を行うことによって達成しうる

が、硬化促進及び低温硬化を可能とする目的で各種硬化剤が併用可能である。

【0027】硬化剤としては、各種エポキシ樹脂硬化剤あるいは各種有機ケイ素樹脂硬化剤が使用可能である。具体的には、各種の有機酸及びそれらの酸無水物、窒素含有有機化合物、各種金属キレート化合物、金属アルコキシド、アルカリ金属の有機カルボン酸塩、アルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。より好ましくは金属キレート化合物である。例えば、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトネート、アルミ

ニウム-ジ-n-ブトキシドモノエチルアセトネート等の中から一種又は二種以上選ばれることが好ましい。これらは硬化性能だけでなく、形成された薄膜の硬度、光の吸収率等の条件を考慮して選定する。

【0028】硬化剤は、有機ケイ素化合物又はその加水分解物の酸化物換算固形分100重量部に対し、0.01~10重量部添加することが好ましい。より好ましくは0.1~5重量部である。

【0029】上記(a)~(c)に加え、更に紫外線吸収剤や酸化防止剤等の添加も可能である。

【0030】ハードコート組成物溶液は、上記(a)~(c)の合計が酸化物換算固形分濃度で0.1~60重量%になるようアルコール等の溶媒で希釈したものをを用いることが好ましい。溶媒としては、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等が好ましい。

【0031】(2) 薄膜形成方法

ハードコート組成物溶液の塗布方法は、スピンコート法、ディップコート法、スプレー法等の公知の方法から適宜選択することができる。膜厚の制御性に非常に優れ、サブミクロンオーダーでの膜厚制御が可能であり、さらに片面のみに薄膜を形成できるスピンコート法が好ましい。なお、ハードコート組成物溶液を塗布する前に、レンズ基材表面に酸、アルカリ、各種有機溶媒による化学処理、プラズマ、紫外線等による物理的処理、各種洗剤による洗浄処理、超音波洗浄器による洗浄処理等を行ってもよい。

【0032】スピンコート法の場合、ハードコート組成物溶液を切削加工したレンズ表面に滴下し、回転速度を0.5~20秒間で500~3000rpmに上げて1~30秒間保持するのが好ましい。

【0033】回転速度が500rpm未満だと、膜厚が厚くなり過ぎる上、薄膜の乾燥時間が長くなるため好ましくない。あるいは3000rpm超であれば、膜厚が薄くなり過ぎて切削加工による引き目の溝を完全に埋めることができず、膜厚分布が大きくなるため好ましくない。尚、本願明細書において、「膜厚分布」は、分光光度計による測定値を用いて算出された標準偏差である。

【0034】また、ハードコート組成物溶液の固形分濃度としては酸化物換算で0.1~60重量%で、かつ液の粘度は0.1~500Pa・sに調整した溶液を用いることが薄膜

の強度及び耐久性に優れたものとなるため好ましい。ハードコート組成物溶液の酸化物換算固形分濃度が0.1重量%未満だと、溶液の供給量あるいは回転速度を変えた場合に膜厚分布のばらつきが増すのみでなく、膜切れ等の欠陥を生じるため、目的の膜厚が得られないことがある。一方、60重量%を超えると焼成後に薄膜にクラックが発生し易くなるとともに強固な薄膜が得にくくなる。より好ましくは0.5~50重量%である。粘度を0.1~500Pa・sとしたのは、薄膜の膜厚分布均一化が容易となるためである。より好ましくは、1~200Pa・sである。

【0035】一方、ディップ法は、操作が簡単で、かつ膜厚の制御性に優れている。但し、常にレンズ基材の両面に薄膜が形成される。操作は15~25℃、20~40%RHにおいて、切削加工したレンズをハードコート液に浸け、10~500mm/minで引き上げるのが好ましい。10mm/min未満だと膜厚分布が大きくなるため好ましくない。また500mm/min超だと膜厚が薄くなり過ぎるため好ましくない。

【0036】また、固形分濃度が酸化物換算で0.1~60重量%、かつ液の粘度は0.1~500Pa・sに調整したハードコート組成物溶液を用いることにより、表面粗度の改善効果が大きく、膜厚分布が均一化できるため好ましい。

【0037】(3) 硬化方法

材料樹脂として一般式(I)により示される有機ケイ素化合物及びそれらの加水分解物を用いた場合は、上述のスピンコート法又はディップ法によりハードコート組成物溶液をレンズ基材に塗布後、80~150℃で1~3時間硬化させるのが好ましい。より好ましくは、90~120℃で1~2時間硬化させる。加熱温度は、薄膜の硬化性能、硬度、基材の熱変形温度等を考慮して決めるのが好ましい。

【0038】材料樹脂として紫外線硬化樹脂を用いた場合には、ハードコート組成物溶液を塗布後、高圧水銀ランプを用いて硬化させることができる。

【0039】(B) 真空中で蒸着させる方法

(1) 材料

本質的に硬度の高い無機物が好ましく、特に金属又は半金属の酸化物が好ましい。基材がプラスチックの場合は蒸着温度の上限に制約があり、使用できる蒸着材料も自ずと限られるが、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SiO_2-Y_2O_3$ 、 $SiO_2-Yb_2O_3$ 、 TiO_2-SiO_2 等が使用可能である。

【0040】(2) 薄膜形成方法

上述の無機物を用いて真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、イオンビームアシスト法等により行うことが好ましい。表面粗度改善効果の点からは真空蒸着法、イオンプレーティング法がより好ましい。なお、薄膜形成前に、レンズ基材表面に酸、アルカリ、各種有機溶媒による化学処理、プラズマ、紫外線等によ

る物理的处理、各種洗剤による洗浄処理、超音波洗浄器による洗浄処理等を行ってもよい。

【0041】真空蒸着法の場合、真空槽内部を排気し、 $1 \sim 5 \times 10^{-5}$ torrの高真空として、 SiO_2 等の蒸着材料を電子ビーム銃にて加熱・蒸発させ、この蒸発粒子をプラスチックレンズの基板表面に付着させることにより行う。基材がプラスチック部材の場合、熱変形温度が $80 \sim 200^\circ\text{C}$ とガラス材料と比較して低いことから、蒸着材料は低温蒸着でも製膜できるものが好ましい。

【0042】イオンプレーティング法の場合、真空蒸着装置内の陰極にレンズ基材を設置して排気し、真空度を $1 \sim 5 \times 10^{-5}$ torrにするのが好ましい。イオン銃を用いて、前記雰囲気下で加速電圧 $10 \sim 1000\text{V}$ 、加速電流 $1 \sim 500\text{mA}$ の条件で、アルゴンのイオンビームを $1 \sim 5$ 分間照射するのが好ましい。

【0043】マイクロヒータ及びハロゲンヒータの温度は共に $50 \sim 100^\circ\text{C}$ に設定するのが好ましい。光学式膜厚計を用いて膜厚を監視しながら SiO_2 等を陽極にして直流電圧を印可し、アルゴン下でグロー放電を起こさせプラズマを形成させることが好ましい。 SiO_2 等の蒸発粒子はプラズマ内のアルゴンガスイオンと衝突してイオン化され、レンズ基材上に付着する。

【0044】なお、(A)で述べた塗布による薄膜形成の後、上述(B)の方法を用いて薄膜上に更に反射防止膜を形成することも可能である。

【0045】

【実施例】本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこの例に限定されるものではない。

【0046】実施例1

(1) 非球面レンズの作製

口径40mmの凸型ポリメチルメタクリレートレンズを超精密旋盤で切削加工し、非球面レンズに加工した(屈折率1.49、以下PMMA非球面レンズという)。このPMMA非球面レンズの最大高さP-Vは $0.05 \mu\text{m}$ であった。

(2) ハードコート組成物溶液の調製

γ-グリシドキシトリメトキシシラン50重量部(酸化物換算固形分濃度20重量%)に0.01N塩酸10mlを 15°C で60分かけて滴下し、末端メトキシ基を加水分解した。室温で10時間攪拌後、イソプロピルアルコール60重量部、n-ブチルアルコール60重量部、シリコン系界面活性剤1.25重量部、イソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ200重量部(固形分濃度20重量%、平均粒径15nm)と硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.25重量部を加え、更に室温で5時間攪拌し、更に室温で一昼夜放置熟成し、ハードコート組成物溶液を調製した。酸化物換算固形分濃度は13重量%、粘度は $50\text{Pa} \cdot \text{s}$ であった。

(3) 薄膜の形成

上述のPMMA非球面レンズを超音波洗浄にて洗浄し、調製したハードコート組成物溶液をスピンコート法(ハード

コート組成物溶液を5ml滴下し、回転速度を20秒間で1000rpmまで上げて10秒間保持)により塗布後、 90°C で2時間硬化させた。形成された薄膜の平均膜厚は $0.8 \mu\text{m}$ 、膜厚の標準偏差は $0.002 \mu\text{m}$ 、最大高さP-Vは $0.02 \mu\text{m}$ 、及び屈折率は1.49であった。P-Vのプロファイルを図1に示す。

【0047】実施例2

PMMA非球面レンズの作製及びハードコート組成物溶液の調製を実施例1と同様に行った。得られたPMMA非球面レンズを超音波洗浄にて洗浄し、作成したハードコート組成物溶液に $23^\circ\text{C}/30\%\text{RH}$ において浸漬し、 $100\text{mm}/\text{min}$ で引き上げて塗布し、 90°C で2時間硬化させた。形成された薄膜の平均膜厚は $0.8 \mu\text{m}$ 、膜厚の標準偏差は $0.002 \mu\text{m}$ 、最大高さP-Vは $0.02 \mu\text{m}$ 、及び屈折率は1.49であった。P-Vのプロファイルを図2に示す。

【0048】実施例3

実施例1(1)と同様に作製したPMMA非球面レンズを超音波洗浄にて洗浄し、真空蒸着法により SiO_2 薄膜を形成した。形成された薄膜の平均膜厚は $1 \mu\text{m}$ 、膜厚の標準偏差は $0.009 \mu\text{m}$ 、最大高さP-Vは $0.04 \mu\text{m}$ 、及び屈折率は1.45であった。P-Vのプロファイルを図3に示す。

【0049】実施例4

実施例1(1)と同様に作製したPMMA非球面レンズを超音波洗浄にて洗浄し、イオンプレーティング法により SiO_2 薄膜を形成した。形成された薄膜の平均膜厚は $1 \mu\text{m}$ 、膜厚の標準偏差は $0.009 \mu\text{m}$ 、最大高さP-Vは $0.04 \mu\text{m}$ 、及び屈折率は1.45であった。P-Vのプロファイルを図4に示す。

【0050】実施例5

(1) ハードコート液組成物溶液の調製

「UMHC110X」(東芝シリコン(株)製)100重量部にイソプロピルアルコール60重量部、n-ブチルアルコール60重量部を加え、ハードコート組成物溶液を調製した。この溶液の粘度は $70\text{Pa} \cdot \text{s}$ であった。

(2) 薄膜の形成

実施例1と同様に作製したPMMA非球面レンズを超音波洗浄にて洗浄後、上記ハードコート組成物溶液をスピンコート法(ハードコート組成物溶液を5ml滴下し、回転速度を20秒間で1500rpmまで上げて5秒間保持)により塗布し、250Wの高圧水銀ランプを用いて1分間硬化させた。形成された薄膜の平均膜厚は $0.8 \mu\text{m}$ 、膜厚の標準偏差は $0.006 \mu\text{m}$ 、最大高さP-Vは $0.02 \mu\text{m}$ 、及び屈折率は1.52であった。P-Vのプロファイルを図5に示す。

【0051】実施例6

(1) ハードコート液組成物溶液の調製

「UMHC8558」(東芝シリコン(株)製)100重量部にイソプロピルアルコール60重量部、n-ブチルアルコール60重量部を加え、ハードコート組成物溶液を調製した。この溶液の粘度は $70\text{Pa} \cdot \text{s}$ であった。

(2) 薄膜の形成

実施例1と同様に作製したPMMA非球面レンズを超音波洗浄にて洗浄後、上記ハードコート組成物溶液をスピンコート法（ハードコート組成物溶液を5ml滴下し、回転速度を20秒間で1500rpmまで上げて5秒間保持）により塗布し、250Wの高圧水銀ランプを用いて30秒間硬化させた。形成された薄膜の平均膜厚は $0.8\mu\text{m}$ 、膜厚の標準偏差は $0.005\mu\text{m}$ 、最大高さP-Vは $0.02\mu\text{m}$ 、及び屈折率は1.51であった。P-Vのプロファイルを図6に示す。

【0052】実施例7

スピンコート条件において、回転速度を10秒間で2400rpmまで上げて30秒間保持した他は実施例1と同様に行った。形成された薄膜の平均膜厚は $0.3\mu\text{m}$ 、膜厚の標準偏差は $0.01\mu\text{m}$ 、最大高さP-Vは $0.02\mu\text{m}$ 、屈折率は1.51であった。P-Vのプロファイルを図7に示す。

【0053】実施例8

イソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ（固形分濃度30重量%、平均粒径15nm）の添加量を100重量部にした結果酸化物換算固形分濃度が15重量%、粘度が $70\text{Pa}\cdot\text{s}$ であるハードコート組成物溶液を用いた他は実施例1と同様に行った。形成された薄膜の平均膜厚は $1.2\mu\text{m}$ 、膜厚の標準偏差は $0.004\mu\text{m}$ 、最大高さP-Vは $0.008\mu\text{m}$ 、屈折率は1.50であった。P-Vのプロファイルを図8に示す。

【0054】本発明の方法により製造した実施例1～8のレンズは表面粗度が $0.04\mu\text{m}$ 以下に改善されており、*

*優れた表面平滑性を有していることが分かる。

【0055】

【発明の効果】本発明により、切削加工によるレンズ表面を高品位な光学用途のレンズ表面、例えば一眼レフ交換レンズ用等の用途に十分適応しうる表面粗度にまで改善できる。さらに、成形や研磨では実現できなかった複雑な形状でかつ表面平滑性の高いレンズを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で作製した薄膜を備えたレンズのP-Vプロファイルを示す図である。

【図2】 実施例2で作製した薄膜を備えたレンズのP-Vプロファイルを示す図である。

【図3】 実施例3で作製した薄膜を備えたレンズのP-Vプロファイルを示す図である。

【図4】 実施例4で作製した薄膜を備えたレンズのP-Vプロファイルを示す図である。

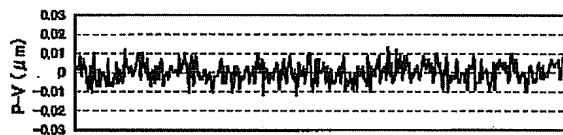
【図5】 実施例5で作製した薄膜を備えたレンズのP-Vプロファイルを示す図である。

【図6】 実施例6で作製した薄膜を備えたレンズのP-Vプロファイルを示す図である。

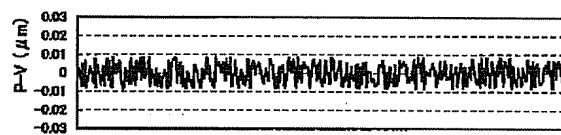
【図7】 実施例7で作製した薄膜を備えたレンズのP-Vプロファイルを示す図である。

【図8】 実施例8で作製した薄膜を備えたレンズのP-Vプロファイルを示す図である。

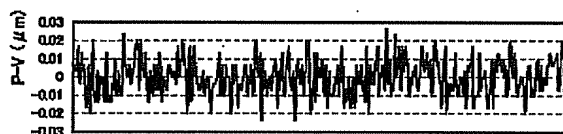
【図1】



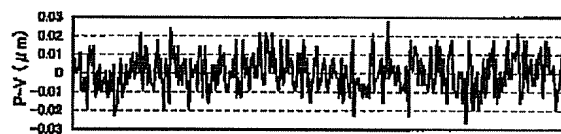
【図2】



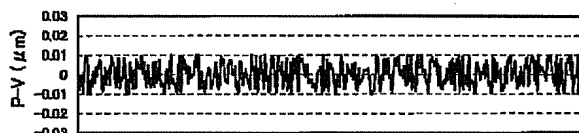
【図3】



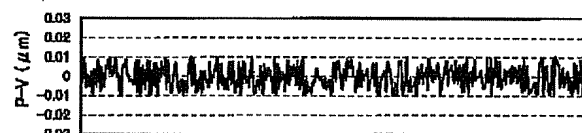
【図4】



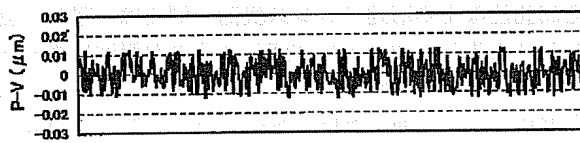
【図5】



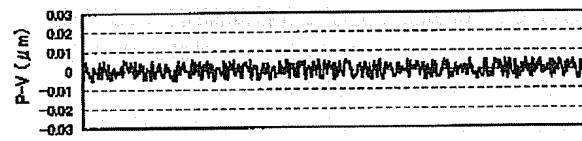
【図6】



【図7】



【図8】



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A lens manufacturing method making a transparent thin film form in a cutting side acquired by cutting a lens base material surface with an ultraprecise engine lathe, and improving maximum height P-V to 0.04 micrometer or less.

[Claim 2]A lens manufacturing method thickness of said thin film being 0.1-10 micrometers in the lens manufacturing method according to claim 1.

[Claim 3]A lens manufacturing method characterized by refractive index difference of said thin film and a lens substrate being 0.05 or less in the lens manufacturing method according to claim 1 or 2.

[Claim 4]in the lens manufacturing method according to any one of claims 1 to 3 -- said thin film -- Following general formula (I): $R^1_a Si(OR^2)_{4-a} \dots (I)$ (R^1 and R^2 -- respectively -- independent -- an alkyl group.) An allyl group, an epoxy group, a methacryloxy-group, a glycidoxy group, or an amino group is expressed. a is an integer of 0-2. A lens manufacturing method consisting of an organic silicon compound expressed or its hydrolysis constituent, and a metal oxide particle.

[Claim 5]A lens manufacturing method forming said thin film with a spin coat method in the lens manufacturing method according to any one of claims 1 to 4.

[Claim 6]A lens manufacturing method improving maximum height P-V to 0.02 micrometer or less in the lens manufacturing method according to claim 5.

[Claim 7]A lens manufacturing method, wherein a spin rotation condition at the time of a spin coat gathers revolving speed to 500-3000 rpm and holds it for 1 to 30 seconds in 0.5 to 20 seconds in the lens manufacturing method according to claim 5 or 6 [Claim 8]A lens manufacturing method characterized by oxide conversion solids concentration of a hard coat constituent solution at the time of said spin coat being 0.1 to 60 % of the weight, and viscosity being 0.1-500Paands in the lens manufacturing method according to claim 5 to 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the lens manufacturing method which can improve the surface roughness produced in a cutting side.

[0002]

[Description of the Prior Art]In order to produce an optical glass lens with complicated shape, it needs prolonged to be processed in connection with finishing, and this has become the lowness of productivity, and a factor of the high cost. On the other hand, if plastic material is used, shaping is easy, and productivity is good and excellent also in cost. As for especially the aspheric surface lens that has the capability for the aberration of many including a spherical aberration to be removable, it is desirable to use the goodness of the moldability which plastic material has.

[0003]Many replica methods with which manufacture of an aspheric surface lens transfers conventionally die shape which is generally looked at by a glass mold lens, a composite-ized aspheric surface lens, and the plastic injection molding lens are used. However, in the replica method, manufacture of the metallic mold in consideration of thermal change or the shape change by cure shrinkage is difficult, and the difficulty of the correspondence to a small-quantity various kind poses a problem.

[0004]Therefore, with progress of a cutting machine machine in recent years, a lens base material surface is directly machined by engine-lathe processing etc., and the method of obtaining complicated optical surface shape including an aspheric surface lens is being put in practical use. By engine-lathe processing, improvement in processed surface relative roughness and also shortening of floor to floor time are especially being realized by the appearance of an ultraprecise engine lathe, and utilization of the grinding lens is progressing from both sides on accuracy and cost.

[0005]Although the cutting side was improved, however, the lens of a not necessarily high-definition optical application, For example, still sufficient surface accuracy is not acquired to the object for single lens reflex camera interchangeable lenses, etc., but the length eye of

the repeated pattern of an edged tool often generates dispersion in the defect of the lens surface under a specific condition, reflection, etc., and still poses a problem of use. Although it seems that this problem improves towards the future by the improved efficiency of a processing machine, it is not thoroughly avoided on a processing principle.

[0006]Therefore, the purpose of this invention is to provide the lens manufacturing method which can improve the surface roughness produced in a cutting side.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In view of an aforementioned problem, wholeheartedly, by making a thin film form in the surface of a lens substrate cut with an ultraprecise engine lathe, and filling a slot of a length eye by cutting, this invention persons found out that the above-mentioned problem was solvable, and thought out to this invention as a result of research.

[0008]That is, a lens of this invention makes a transparent thin film form in a processed surface obtained by cutting a lens substrate with an ultraprecise engine lathe, and improves maximum height P-V to 0.04 micrometer or less.

[0009]From points, such as an improvement effect of surface roughness, and the endurance of a thin film. As for thickness of a thin film, it is preferred to use 0.1-10 micrometers, and it is preferred that refractive index difference of a thin film and a lens substrate is 0.05 or less, and, as for a thin film, it is preferred to consist of an organic silicon compound or its hydrolysis constituent, and a metal oxide particle.

[0010]As for a thin film, forming with a spin coat method is preferred. It is preferred to gather revolving speed to 500-3000 rpm, and to hold it for 1 to 30 seconds in 0.5 to 20 seconds, at the time of a spin coat, in order to equalize thickness distribution, It is preferred to carry out oxide conversion solids concentration of a hard court constituent solution to 0.1 to 60% of the weight, and to make viscosity into 0.1 - 500 Pa-s.

[0011]

[Embodiment of the Invention]The lens manufacturing method of this invention consists of the cutting process and film formation process of a lens substrate. Each process is explained in detail below.

[0012][1] ***** cuts a lens substrate more nearly first using an ultraprecise engine lathe. Although the material in particular of a lens substrate is not limited but it consists of any of glass or a plastic, a cost aspect to processability and a plastics base material are preferred. As a plastics base material, methacrylate system resin including polymethylmethacrylate, polyurethane system resin, polycarbonate system resin, acrylate system resin, polyester system resin, etc. are mentioned.

[0013]What has sufficient hardness and intensity to cut the above-mentioned lens substrate is used for a cutting tool. It is preferred that 0.2 micrometer or less of maximum height P-V of a lens substrate shall be especially 0.1 micrometer or less by cutting. If maximum height P-V exceeds 0.2 micrometer, even if it forms a thin film, since it becomes difficult to fill the slot of the length eye by cutting uniformly, it is not desirable. In Description of this

application, "P-V" in "maximum height P-V" expresses peak to valley, Meaning the surface roughness measured based on JIS B0601 and JIS B0605 grade, "maximum height P-V" expresses the maximum height in surface roughness data with a measurement length of 10 mm measured by the described method.

[0014][2] Form a film formation process thin film by the method of using the (A) solution, or the method of making it vapor-deposit in the (B) vacuum. Since it is so desirable that the refractive index difference of a lens substrate and a thin film is small, the charge of thin film material is 0.01 or less preferably [choosing so that the difference of a refractive index with a lens substrate may become 0.05 or less, when a thin film is formed], and more preferably. As for the thickness of a thin film, 0.1-10 micrometers (average thickness) are preferred, and it is 0.1-5 micrometers more preferably. If thicker [when thickness is thinner than 0.1 micrometer, there are few effects of a surface roughness improvement, and] than 10 micrometers, it will become easy to generate a crack. In Description of this application, "average thickness" is the value calculated using the value measured with the spectrophotometer.

[0015](A) The thin film of method (1) hard court constituent this invention which uses a solution, (a) An organic silicon compound and/or its hydrolyzate (a-1), or ultraviolet curing resin (a-2), (b) After applying to a lens surface the hard court constituent solution containing a metal oxide particle, it is preferred to be formed in the resin curing layer produced by stiffening by desiccation or heating, UV irradiation, etc.

[0016]An organic silicon compound is more preferred than the point of material cost to workability and ultraviolet curing resin. If in charge of the selection, it is preferred to take into consideration affinity with a metal oxide particle, etc. in consideration of thin film physical properties, such as a target refractive index at the time of thin film forming and hardness.

[0017]The (c) hardening agent may be added to a hard court constituent for the purpose of the promotion of hardening, and cold cure.

[0018](a-1) an organic silicon compound organic silicon compound -- General formula (I): $R^1_a Si(OR^2)_{4-a} \dots$ (I) (R^1 and R^2 -- respectively -- independent -- an alkyl group.) An allyl group, an epoxy group, a methacryloxy-group, a glycidoxo group, or an amino group is expressed. a is an integer of 0-2. What is expressed is preferred. As for R^1 , it is preferred that it is a substituent of the carbon numbers 1-7, and R^2 is a substituent of the carbon numbers 1-6.

[0019]As the above-mentioned organic silicon compound, a compound as shown in the following (b) - (**) is mentioned.

(b) As tetra alkoxysilane tetra alkoxysilane, methylsilicate, ethyl silicate, n-propylsilicate, isopropylsilicate, n-butylsilicate, sec-butylsilicate, ter-butylsilicate, etc. are preferred. The above-mentioned organic silicon compound may be used independently, and may use two or more sorts together.

[0020](*) As trialkoxysilane, triphenoxysilane trialkoxysilane, and triphenoxysilane, Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, methyltriacetoxysilane, MECHIRUTORI butoxysilane, ethyl triacetoxysilane, ECHIRUTORI butoxysilane, Ethyltriethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, Vinyltriacetoxysilane, phenyltrimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane, Glycidoxymethyltrimetoxysilane, glycidoxy methyl triethoxysilane, alpha-glycidoxy ethyl trimethoxy silane, alpha-glycidoxy ethyl triethoxy silane, beta-glycidoxy ethyl trimethoxy silane, beta-glycidoxy ethyl triethoxy silane, alpha-glycidoxy propyltrimethoxysilane, alpha-glycidoxy propyltriethoxysilane, beta-glycidoxy propyltrimethoxysilane, beta-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl tripropoxy silane, gamma-glycidoxy pro PIRUTORI butoxysilane, gamma-glycidoxy propyl triphenoxysilane, alpha-glycidoxybutyl trimethoxysilane, alpha-glycidoxybutyl triethoxysilane, beta-glycidoxybutyl trimethoxysilane, beta-glycidoxybutyl triethoxysilane, gamma-glycidoxybutyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxybutyl triethoxysilane, (3,4-epoxycyclohexyl) Methyl trimetoxysilane, methyl (3,4-epoxycyclohexyl) triethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) methyl trimetoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) methyl triethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) methyl tripropoxy silane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) MECHIRUTORI butoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) methyl triphenoxysilane, gamma-(3, 4-epoxycyclohexyl) propyltrimethoxysilane, gamma-(3,4-epoxycyclohexyl) propyl triethoxysilane is preferred. The above-mentioned organic silicon compound may be used independently, and may use two or more sorts together.

[0021](*) As a dialkoxy silane, a diphenoxysilane dialkoxy silane, and a diphenoxysilane, Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, dimethyl triacetoxysilane, Dimethyldi butoxysilane, a diethyldiacetoxysilane, diethyl dibutoxysilane, Diethyldiethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, gamma-metacryloxy propyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl diethoxysilane, gamma-metacryloxy propyl dimethoxysilane, alpha-glycidoxy methyl dimethoxysilane, alpha-glycidoxy methyldiethoxysilane, alpha-glycidoxy ethyl dimethoxysilane, alpha-glycidoxy ethyl diethoxysilane, beta-glycidoxy ethyl dimethoxysilane, beta-glycidoxy ethyl diethoxysilane, alpha-glycidoxy propyl dimethoxysilane, alpha-glycidoxy propyl diethoxysilane, beta-glycidoxy propyl dimethoxysilane, beta-glycidoxy propyl diethoxysilane, gamma-glycidoxypropyldimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl diethoxysilane, gamma-glycidoxy propyldipropoxysilane, gamma-glycidoxy propyl JIPUTOKISHI silane, gamma-glycidoxy propyldiphenoxysilane, alpha-glycidoxybutyl dimethoxysilane, alpha-glycidoxybutyl diethoxysilane, beta-glycidoxybutyl dimethoxysilane, beta-glycidoxybutyl diethoxysilane, gamma-glycidoxybutyl diethoxysilane, gamma-glycidoxybutyl diethoxysilane, alpha-(3, 4-epoxycyclohexyl) methyl dimethoxysilane, alpha-(3, 4-epoxycyclohexyl) methyldiethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) methyl dimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) methyldiethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) methyldi

propoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) methyldi butoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) methyldi phenoxysilane, gamma-(3, 4-epoxycyclohexyl) propyl dimethoxysilane, gamma-(3, 4-epoxycyclohexyl) propyl diethoxysilane, etc. are preferred. The above-mentioned organic silicon compound may be used independently, and may use two or more sorts together.

[0022]As for an organic silicon compound, it is preferred to use it, after making it hydrolyze, in order to lower curing temperature and to advance hardening more. As for hydrolysis, it is preferred to carry out by adding and agitating aqueous acids, such as pure water or chloride, acetic acid, and sulfuric acid, to an organic silicon compound. It is preferred that an alkoxy group and more than equimolar add the pure water or aqueous acids below a 3 time mol when hydrolyzing. A non-solvent may perform hydrolysis, and a solvent may be used in order to hydrolyze still more uniformly. When using a solvent, it is preferred to hydrolyze, after mixing an organic silicon compound with a solvent. It is also possible to use alcohol after hydrolysis, etc. according to the purpose, carrying out adequate amount removal under heating and/or decompression, and to add and use another solvent after removal. As these solvents, alcohol, ether, ketone, ester, aromatic hydrocarbon, etc. are mentioned. These solvents may be used as two or more sorts of mixed solvents if needed. It may hydrolyze under heating beyond a room temperature in order to promote a hydrolysis reaction and to advance reactions, such as preliminary condensation, if needed, and in order to control preliminary condensation conversely, it may carry out by cooling below a room temperature.

[0023](a-2) As ultraviolet-curing-resin ultraviolet curing resin, photosensitive silicone is preferred. For example, "UVHC110X" by Toshiba Silicone, "UVHC8558", etc. can be mentioned.

[0024](b) It is preferred to raise further the surface hardness of the thin film which consists of a metal oxide particle organic silicon compound or photosensitive silicone, and to add various metal oxide particles to a hard court constituent solution for improvement in antistatic property, the improvement in a refractive index of a hardening layer, and the purpose of the superiors for weatherability. As a metal oxide particle, SiO_2 , ZrO_2 , The colloid particles of metallic oxides, such as Al_2O_3 , WO_3 , ZnO , TiO_2 , SnO_2 , BeO , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5 , Y_2O_3 , and Yb_2O_3 , are preferred. More preferably Methanol distribution colloidal silica, ethanol distribution colloidal silica, isopropyl alcohol distribution colloidal silica, butanol distribution colloidal silica, and other alcohol content powder titanias -- sol and alcohol content powder antimony -- a kind out of sol etc. -- or two or more sorts are chosen. In particular, for the improvement in surface hardness, colloidal silica is preferred. Colloidal silica has a silica particle with a particle diameter of 1-100 nm and the preferred thing which made alcohol etc. distribute a silica particle with a particle diameter of 1-50 nm more preferably. If in charge of selection, thin film physical properties, such as a target refractive index and hardness, affinity with an organic silicon compound, etc. are taken into

consideration.

[0025]As for a metal oxide particle, it is preferred to carry out 1-500 weight-section addition by solid content to oxide conversion solid content 100 weight section of an organic silicon compound or its hydrolyzate, and it is more preferred to carry out 100-400 weight-section addition.

[0026](c) After applying a hard court constituent solution to a lens substrate in hardening of a hardening agent hard court constituent solution, it can attain by performing desiccation and/or heating, UV irradiation, etc., but various hardening agents can be used together in order to make possible promotion of hardening, and cold cure.

[0027]As a hardening agent, it is usable in various epoxy resin hardeners or various organic silicone resin hardening agents. Specifically, a various kinds of organic acid and those acid anhydride, nitrogen content organic compound, various metal chelate compound, and metal alkoxide, the organic-carboxylic-acid salt of an alkaline metal, carbonate of an alkaline metal, etc. are mentioned. It is metal chelate compound more preferably. For example, it is preferred a kind or that two or more sorts are chosen from aluminum acetylacetonate, aluminum bis ethyl acetate, aluminum di-n-butoxide monoethyl acetate, etc. These are selected in consideration of conditions, such as hardness of not only hardening performance but the formed thin film, and a rate of the absorption of light.

[0028]As for a hardening agent, it is preferred to carry out 0.01-10 weight-section addition to oxide conversion solid content 100 weight section of an organic silicon compound or its hydrolyzate. It is 0.1 to 5 weight section more preferably.

[0029]The above (a) In addition to - (c), addition of an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, etc. is also possible.

[0030]As for a hard court constituent solution, it is preferred to use what was diluted with solvents, such as alcohol, so that the sum total of above-mentioned (a) - (c) may be 0.1 to 60% of the weight with oxide conversion solids concentration. As a solvent, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, etc. are preferred.

[0031](2) The coating method of a method-for-forming-thin-film hard court constituent solution can be suitably chosen from publicly known methods, such as a spin coat method, a dip coating method, and a spray method. It excels in the controllability of thickness dramatically, the thickness control in a submicron order is possible, and the spin coat method which can form a thin film only in one side [further] is preferred. Before applying a hard court constituent solution, washing processing by the physical processing by acid, alkali, the chemical treatment by various organic solvents, plasma, ultraviolet rays, etc. and various detergents, washing processing by an ultrasonic cleaner, etc. may be carried out to a lens base material surface.

[0032]In the case of a spin coat method, it is preferred to be dropped at the lens surface which cut the hard court constituent solution, to gather revolving speed to 500-3000 rpm, and to hold it for 1 to 30 seconds in 0.5 to 20 seconds.

[0033]If revolving speed is less than 500 rpm, thickness will become thick too much, and

also since the drying time of a thin film becomes long, it is not desirable. Or if it is more than 3000 rpm, since thickness becomes thin too much, the slot of the length eye by cutting cannot be filled thoroughly but thickness distribution becomes large, it is not desirable. In Description of this application, "thickness distribution" is the standard deviation computed using the measured value by a spectrophotometer.

[0034]As solids concentration of a hard court constituent solution, it is 0.1 to 60 % of the weight in oxide conversion, and since it becomes the thing excellent in the intensity and endurance of a thin film to use the solution adjusted to 0.1 - 500 Pa-s, the viscosity of liquid is preferred. Since dispersion in thickness distribution not only increases, but the defect of a film piece etc. will be produced when the amount of supply or revolving speed of a solution is changed if the oxide conversion solids concentration of a hard court constituent solution is less than 0.1 % of the weight, the target thickness may not be obtained. On the other hand, if it exceeds 60 % of the weight, while becoming easy to generate a crack in a thin film after calcination, it becomes difficult to obtain a firm thin film. It is 0.5 to 50 % of the weight more preferably. Viscosity was made into 0.1 - 500 Pa-s because thickness distribution equalization of a thin film became easy. It is 1 - 200 Pa-s more preferably.

[0035]On the other hand, a dip method is easy to operate and it is excellent in the controllability of thickness. However, a thin film is always formed in both sides of a lens substrate. As for operation, in 15-25 ** and 20 to 40%RH, it is preferred to soak the cut lens in hard court liquid, and to pull up by 10 - 500 mm/min. Since thickness distribution will become large if it is less than 10 mm/min, it is not desirable. Since 500 mm/min super-** and thickness become thin too much, it is not desirable.

[0036]When, as for the viscosity of 0.1 to 60 % of the weight, and liquid, solids concentration uses the hard court constituent solution adjusted to 0.1 - 500 Pa-s at oxide conversion, the improvement effect of surface roughness is large, and since thickness distribution can be equalized, it is desirable.

[0037](3) When the organic silicon compounds shown by general formula (I) and those hydrolyzates are used as curing method material resin, it is preferred to stiffen a hard court constituent solution at 80-150 ** after applying to a lens substrate with an above-mentioned spin coat method or dip method for 1 to 3 hours. It is made to harden at 90-120 ** more preferably for 1 to 2 hours. As for cooking temperature, it is preferred to decide in consideration of the hardening performance of a thin film, hardness, the heat deflection temperature of a substrate, etc.

[0038]When ultraviolet curing resin is used as material resin, it can be made to harden after applying a hard court constituent solution using a high-pressure mercury lamp.

[0039](B) the method (1) material made to vapor-deposit in a vacuum -- an inorganic substance with high hardness is intrinsically preferred, and especially the oxide of metal or semimetal is preferred. When a substrate is a plastic, the maximum of evaporation temperature has restrictions and the deposition material which can be used is also restricted naturally, but, Al_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , It is usable in Ta_2O_5 , ZrO_2 , SiO , SiO_2 , and SiO_2 -

Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, etc.

[0040](2) It is preferred to carry out using the method-for-forming-thin-film above-mentioned inorganic substance with a vacuum deposition method, the ion plating method, sputtering process, ion beam assist method, etc. From a point of a surface roughness improvement effect, a vacuum deposition method and the ion plating method are more preferred.

Washing processing by the physical processing by acid, alkali, the chemical treatment by various organic solvents, plasma, ultraviolet rays, etc. and various detergents, washing processing by an ultrasonic cleaner, etc. may be carried out to a lens base material surface before thin film forming.

[0041]In the case of a vacuum deposition method, it carries out by exhausting the inside of a vacuum chamber, heating and evaporating deposition materials, such as SiO_2 , with an electron beam gun as a high vacuum of $1 - 5 \times 10^{-5}$ torr, and making this evaporation particle adhere to the substrate face of a plastic lens. As for a deposition material, when a substrate is a plastic member, since heat deflection temperature is low as compared with 80-200 ** and a glass material, what low temperature evaporation can also produce is preferred.

[0042]In the case of the ion plating method, it is preferred to install and exhaust a lens substrate to the negative pole in a vacuum evaporator, and to set a degree of vacuum to $1 - 5 \times 10^{-5}$ torr. It is preferred to irradiate with the ion beam of argon for 1 to 5 minutes under said atmosphere using an ion gun on the accelerating voltage 10-1000V and the conditions of 1-500 mA of accelerating current.

[0043]As for both the temperature of a microheater and a halogen heater, it is preferred to set it as 50-100 **. It is preferred to use SiO_2 etc. as the anode, to carry out the seal of approval of the direct current voltage, supervising thickness using an optical thickness gage, to make glow discharge cause under argon, and to make plasma form. Evaporation particles, such as SiO_2 , collide with the argon gas ion within plasma, are ionized, and adhere on a lens substrate.

[0044]It is also possible to form an antireflection film further on a thin film using the above-mentioned (B) method after the thin film forming by spreading described by (A).

[0045]

[Example]Although the following working example explains this invention still in detail, this invention is not limited to this example.

[0046]The convex shape polymethylmethacrylate lens with a production calibers of 40 mm of the working example 1 (1) aspheric surface lens was cut with the ultraprecise engine lathe, and was processed into the aspheric surface lens (it is called the refractive index 1.49 and a following PMMA aspheric surface lens). Maximum height P-V of this PMMA aspheric surface lens was 0.05 micrometer.

(2) 10 ml of 0.01N chloride was dropped at preparation gamma-glycidoxy trimethoxysilane 50 weight section (20 % of the weight of oxide conversion solids concentration) of the hard

court constituent solution over 60 minutes at 15 **, and the end methoxy group was hydrolyzed. At a room temperature, after 10-hour ****, isopropyl alcohol 60 weight section, n-butyl alcohol 60 weight section, Silicon system surface-active agent 1.25 weight section, isopropyl alcohol distribution colloidal silica 200 weight section (20 % of the weight of solids concentration) Aluminum acetylacetonate 0.25 weight section was added as the mean particle diameter of 15 nm, and a hardening agent, it ****(ed) at the room temperature for 5 hours, and also neglect aging was carried out at the room temperature one whole day and night, and the hard court constituent solution was prepared. Oxide conversion solids concentration was 13 % of the weight, and viscosity was 50 Pa-s.

(3) The formation above-mentioned PMMA aspheric surface lens of a thin film is washed by ultrasonic cleaning, The prepared hard court constituent solution was stiffened at 90 ** after spreading for 2 hours with the spin coat method (5 ml of hard court constituent solutions are dropped, and in 20 seconds, revolving speed is gathered to 1000 rpm and held for 10 seconds). As for the standard deviation of 0.8 micrometer and thickness, 0.02 micrometer and the refractive index of 0.002 micrometer and maximum height P-V were [average thickness of the formed thin film] 1.49. The profile of P-V is shown in drawing 1.

[0047]Production of a working example 2 PMMA aspheric surface lens and preparation of a hard court constituent solution were performed like working example 1. The obtained PMMA aspheric surface lens was washed by ultrasonic cleaning, and was immersed in the created hard court constituent solution in 23 **/30%RH, and it pulled up and applied by 100 mm/min, and was made to harden at 90 ** for 2 hours. As for the standard deviation of 0.8 micrometer and thickness, 0.02 micrometer and the refractive index of 0.002 micrometer and maximum height P-V were [average thickness of the formed thin film] 1.49. The profile of P-V is shown in drawing 2.

[0048]The PMMA aspheric surface lens produced like working example 3 working example 1 (1) was washed by ultrasonic cleaning, and the SiO₂ thin film was formed with the vacuum deposition method. As for the standard deviation of 1 micrometer and thickness, 0.04 micrometer and the refractive index of 0.009 micrometer and maximum height P-V were [average thickness of the formed thin film] 1.45. The profile of P-V is shown in drawing 3.

[0049]The PMMA aspheric surface lens produced like working example 4 working example 1 (1) was washed by ultrasonic cleaning, and the SiO₂ thin film was formed by the ion plating method. As for the standard deviation of 1 micrometer and thickness, 0.04 micrometer and the refractive index of 0.009 micrometer and maximum height P-V were [average thickness of the formed thin film] 1.45. The profile of P-V is shown in drawing 4.

[0050]Isopropyl alcohol 60 weight section and n-butyl alcohol 60 weight section were added to preparation "UVHC110X" (made by Toshiba Silicone)100 weight section of the working example 5 (1) hard court liquid composition solution, and the hard court constituent solution was prepared. The viscosity of this solution was 70 Pa-s.

The PMMA aspheric surface lens produced like formation working example 1 of a thin film

by ultrasonic cleaning (2) After washing, The above-mentioned hard court constituent solution was applied with the spin coat method (5 ml of hard court constituent solutions are dropped, and in 20 seconds, revolving speed is gathered to 1500 rpm and held for 5 seconds), and it was made to harden for 1 minute using the high-pressure mercury lamp of 250W. As for the standard deviation of 0.8 micrometer and thickness, 0.02 micrometer and the refractive index of 0.006 micrometer and maximum height P-V were [average thickness of the formed thin film] 1.52. The profile of P-V is shown in drawing 5.

[0051]Isopropyl alcohol 60 weight section and n-butyl alcohol 60 weight section were added to preparation "UVHC8558" (made by Toshiba Silicone) 100 weight section of the working example 6 (1) hard court liquid composition solution, and the hard court constituent solution was prepared. The viscosity of this solution was 70 Pa-s.

The PMMA aspheric surface lens produced like formation working example 1 of a thin film by ultrasonic cleaning (2) After washing, The above-mentioned hard court constituent solution was applied with the spin coat method (5 ml of hard court constituent solutions are dropped, and in 20 seconds, revolving speed is gathered to 1500 rpm and held for 5 seconds), and it was made to harden for 30 seconds using the high-pressure mercury lamp of 250W. As for the standard deviation of 0.8 micrometer and thickness, 0.02 micrometer and the refractive index of 0.005 micrometer and maximum height P-V were [average thickness of the formed thin film] 1.51. The profile of P-V is shown in drawing 6.

[0052]On working example 7 spin-coat conditions, in 10 seconds, gathered revolving speed to 2400 rpm, and it was held for 30 seconds, and also it carried out like working example 1. As for the standard deviation of 0.3 micrometer and thickness, 0.02 micrometer and the refractive index of 0.01 micrometer and maximum height P-V were [average thickness of the formed thin film] 1.51. The profile of P-V is shown in drawing 7.

[0053]The hard court constituent solution whose oxide conversion solids concentration is 15 % of the weight and whose viscosity is 70 Pa-s as a result of making the addition of working example 8 isopropyl-alcohol distribution colloidal silica (solids concentration of 30 % of the weight, mean particle diameter of 15 nm) into 100 weight sections was used, and also it carried out like working example 1. As for the standard deviation of 1.2 micrometers and thickness, 0.008 micrometer and the refractive index of 0.004 micrometer and maximum height P-V were [average thickness of the formed thin film] 1.50. The profile of P-V is shown in drawing 8.

[0054]It turns out that surface roughness is improved by 0.04 micrometer or less, and the lens of working example 1-8 manufactured by the method of this invention has the outstanding surface smoothness.

[0055]

[Effect of the Invention]By this invention, the lens surface by cutting is improvable even to the surface roughness which may be adapted for the uses the lens surface of a high-definition optical application, for example, for single lens reflex camera interchangeable lenses etc., enough. It is the complicated shape realized in neither shaping nor polish, and

the high lens of surface smoothness can be produced.

[Translation done.]

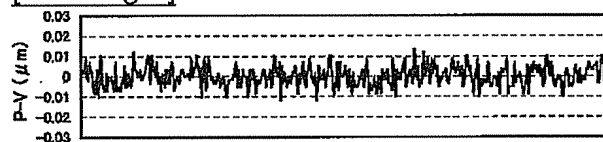
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

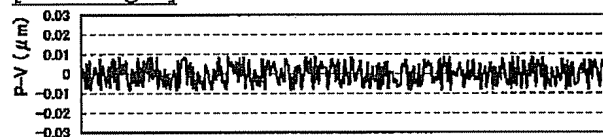
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

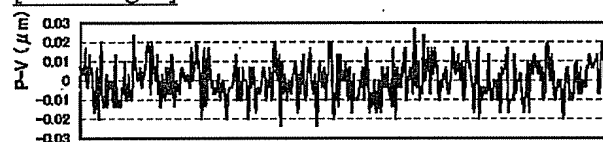
[Drawing 1]



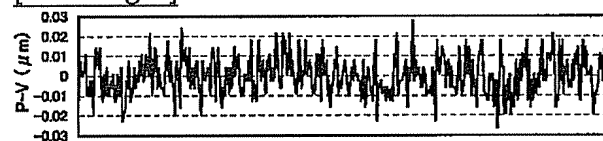
[Drawing 2]



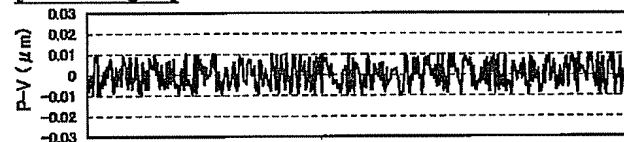
[Drawing 3]



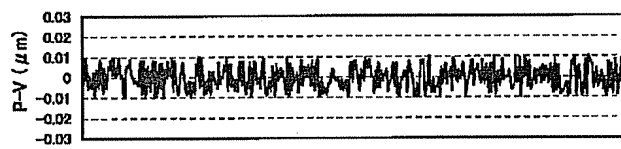
[Drawing 4]



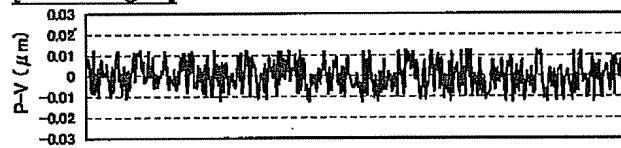
[Drawing 5]



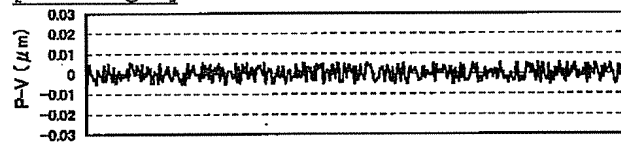
[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Translation done.]